

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-020576

(43)Date of publication of application : 23.01.2002

(51)Int.Cl.

C08L 51/06  
C08F255/00  
C08L 33/08

(21)Application number : 2000-210009

(71)Applicant : NOF CORP

(22)Date of filing : 11.07.2000

(72)Inventor : FUKUSHIMA NORIYUKI  
SUGIURA MOTOYUKI

## (54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thermoplastic resin composition excellent in mechanical characteristics of moldings therefrom such as tensile strength, elongation, hardness or the like and having good oil resistance while maintaining moldability.

**SOLUTION:** This thermoplastic resin composition comprises a precursor for graft polymer or a graft copolymer, an acrylic rubber and a cross-linking agent. The precursor for graft polymer is obtained by copolymerizing a radically polymerizable organic peroxide and an alkyl acrylate in an olefin based polymer. The graft copolymer is obtained by melting and kneading the precursor for graft polymer, and comprises the olefin based polymer segment and a vinyl based copolymer segment formed from the alkyl acrylate and one of the both segments disperses in the other segment as fine particles of 0.01-1  $\mu\text{m}$  to form a dispersed phase. The crosslinking agent forms a crosslinked structure between the precursor for graft polymer or the graft copolymer and the acrylic rubber.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-20576

(P 2002-20576 A)

(43) 公開日 平成14年1月23日 (2002. 1. 23)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 L 51/06

C 0 8 L 51/06

4J002

C 0 8 F 255/00

C 0 8 F 255/00

4J026

C 0 8 L 33/08

C 0 8 L 33/08

審査請求 未請求 請求項の数 6

O L

(全 1 3 頁)

(21) 出願番号 特願2000-210009 (P2000-210009)

(22) 出願日 平成12年7月11日 (2000. 7. 11)

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72) 発明者 福島 典幸

愛知県半田市旭町2-64-7

(72) 発明者 杉浦 基之

愛知県安城市箕輪町正福田102

(74) 代理人 100068755

弁理士 恩田 博宣 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 成形性を維持しつつ、得られる成形品の引張強度、伸び、硬度等の機械的物性に優れるとともに、耐油性の良好な熱可塑性樹脂組成物を提供する。

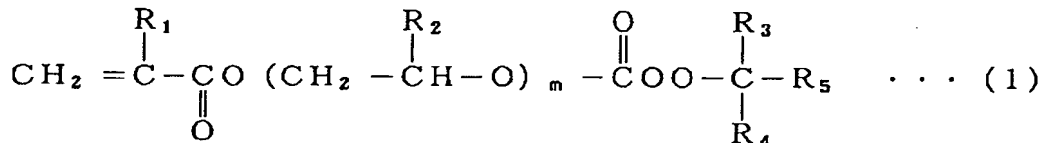
【解決手段】 熱可塑性樹脂組成物は、グラフト化前駆体又はグラフト共重合体と、アクリル系ゴムと、架橋剤とにより構成されている。グラフト化前駆体は、オレフィン系重合体中で、ラジカル重合性有機過酸化物とアクリル酸アルキルエステル単量体とを共重合して得られる。グラフト共重合体は、このグラフト化前駆体を溶解、混練することによって得られ、オレフィン系重合体セグメントと、アクリル酸アルキルエステル単量体から形成されるビニル系共重合体セグメントとからなり、二つのセグメントのうち一方が他方に0.01~1 μmの微細な粒子として分散相を形成している。架橋剤は、グラフト化前駆体又はグラフト共重合体とアクリル系ゴムとの間で架橋構造を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\alpha$ -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体又は共重合体中で、ラジカル重合性有機過酸化物とアクリル酸アルキルエステル単量体を主成分として含む単量体とを共重合してなるグラフト化前駆体と、

アクリル酸アルキルエステル又はアクリル酸アルコキシアルキルエステルを主成分とする単量体より形成される重合体又は共重合体からなるアクリル系ゴムと、前記グラフト化前駆体とアクリル系ゴムとを架橋するための架橋剤とを含有する熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】  $\alpha$ -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体又は共重合体セグメントと、アクリル酸アルキルエステル単量体を主成分として含む単量体か\*



(式中、 $\text{R}_1$ は水素原子又は炭素数1～2のアルキル基、 $\text{R}_2$ は水素原子又はメチル基、 $\text{R}_3$ 及び $\text{R}_4$ はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、 $\text{R}_5$ は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又※

\*ら形成されるビニル系共重合体セグメントとからなり、前記二つのセグメントのうち一方が他方に0.01～1  $\mu\text{m}$ の微細な粒子として分散相を形成しているグラフト共重合体と、

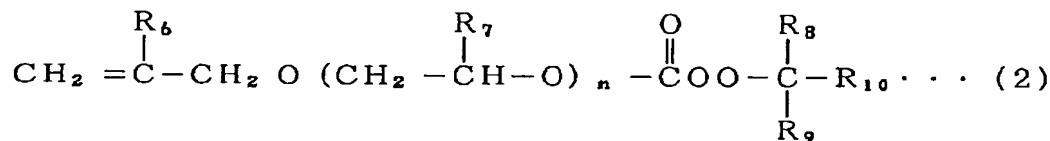
アクリル酸アルキルエステル又はアクリル酸アルコキシアルキルエステルを主成分とする単量体より形成される重合体又は共重合体からなるアクリル系ゴムと、前記グラフト共重合体とアクリル系ゴムとを架橋するための架橋剤とを含有する熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 前記ラジカル重合性有機過酸化物が、下記化学式(1)又は(2)で表される化合物である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

## 【化1】

20※は炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。 $m$ は1又は2である。)

## 【化2】



(式中、 $\text{R}_6$ は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基、 $\text{R}_7$ は水素原子又はメチル基、 $\text{R}_8$ 及び $\text{R}_9$ はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、 $\text{R}_{10}$ は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。 $n$ は0、1又は2である。)

【請求項4】 前記グラフト化前駆体又はグラフト共重合体が、架橋のための官能基を有している請求項1又は請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 前記アクリル系ゴムが架橋のための官能基を有している請求項1又は請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 さらに $\alpha$ -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体又は共重合体を含有する請求項1又は請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、成形性を維持しつつ、得られる成形品の引張強度、伸び、硬度等の機械的物性及び耐油性に優れ、バランスの良い物性を備えた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。この熱可塑性樹

30 脂組成物は、自動車部品、電気及び電子機械部品並びに工業部品などの広い分野で有用なものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、オレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、主にポリプロピレンとエチレン-プロピレン系ゴムとからなるものが広く知られている(特開昭48-26838号公報)。しかし、この組成物は耐油性と耐熱性に劣ることが欠点として挙げられていた。そこで、この欠点を改良するため、ポリプロピレンとアクリロニトリル-ブタジエン系ゴム(以下、NBRと略称する)とをブレンドする技術等が知られているが、耐油性には優れるものの分子構造中にジエンを有しているため耐候性が低いことが欠点として挙げられていた。

【0003】 一方で自動車用途を中心に成形性、耐熱性、耐候性及び耐油性を兼ね備えた材料が近年望まれている。アクリルゴムはこれらの特性を全て備えているが、架橋ゴムであるがために、加硫工程が必要であること、及びリサイクル性が悪いことなどに大きな問題があった。

【0004】 これらの点から、近年オレフィン系樹脂とアクリルゴムとからなる熱可塑性エラストマーが検討さ

れ始めている。しかしながら、この両者は本質的に非相溶性であり、単純にブレンドしたのでは良好な材料は得られない。これまでこの両者の相溶性を高めるために相溶化剤の添加（特開昭60-156738号公報）、EPDM等に代表されるオレフィン系ゴムとのブレンド（特開昭62-280244号公報）等の技術が提案されている。

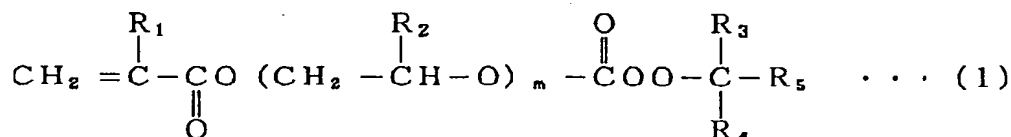
#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、前記相溶化剤の添加によっても、相溶化剤自体に架橋点を有していないことから、得られる成形品には十分な架橋構造が形成されない。このため、成形品は引張破断強度、伸び、硬度等の機械的強度が低く、耐油性も不十分であり、加硫ゴムの代替品として使用するには未だ改良の余地があった。また、EPDM等をブレンドすると、アクリルゴムが有する良好な耐油性を低下させてしまうという問題があった。

【0006】本発明は、以上のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、成形性を維持しつつ、得られる成形品の引張強度、伸び、硬度等の機械的物性に優れるとともに、耐油性の良好な熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明における第1の発明の熱可塑性樹脂組成物は、 $\alpha$ -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系\*

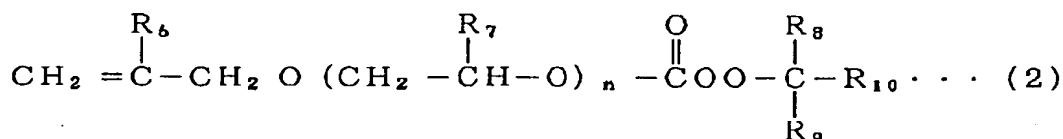


（式中、 $\text{R}_1$ は水素原子又は炭素数1～2のアルキル基、 $\text{R}_2$ は水素原子又はメチル基、 $\text{R}_3$ 及び $\text{R}_4$ はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、 $\text{R}_5$ は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又※

※は炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。 $m$ は1又は2である。）

#### 【0011】

#### 【化4】



（式中、 $\text{R}_6$ は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基、 $\text{R}_7$ は水素原子又はメチル基、 $\text{R}_8$ 及び $\text{R}_9$ はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、 $\text{R}_{10}$ は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。 $n$ は0、1又は2である。）

第4の発明の熱可塑性樹脂組成物は、第1又は第2の発明において、前記グラフト化前駆体又はグラフト共重合

\*重合体又は共重合体中で、ラジカル重合性有機過酸化物とアクリル酸アルキルエステル単量体を主成分として含む単量体とを共重合してなるグラフト化前駆体と、アクリル酸アルキルエステル又はアクリル酸アルコキシアルキルエステルを主成分とする単量体より形成される重合体又は共重合体からなるアクリル系ゴムと、前記グラフト化前駆体とアクリル系ゴムとを架橋するための架橋剤とを含有するものである。

【0008】第2の発明の熱可塑性樹脂組成物は、 $\alpha$ -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体又は共重合体セグメントと、アクリル酸アルキルエステル単量体を主成分として含む単量体から形成されるビニル系共重合体セグメントとからなり、前記二つのセグメントのうち一方が他方に0.01～1 $\mu\text{m}$ の微細な粒子として分散相を形成しているグラフト共重合体と、アクリル酸アルキルエステル又はアクリル酸アルコキシアルキルエステルを主成分とする単量体より形成される重合体又は共重合体からなるアクリル系ゴムと、前記グラフト共重合体とアクリル系ゴムとを架橋するための架橋剤とを含有するものである。

【0009】第3の発明の熱可塑性樹脂組成物は、第1の発明において、前記ラジカル重合性有機過酸化物が、下記化学式(1)又は(2)で表される化合物であるものである。

#### 【0010】

#### 【化3】

体が、架橋のための官能基を有しているものである。

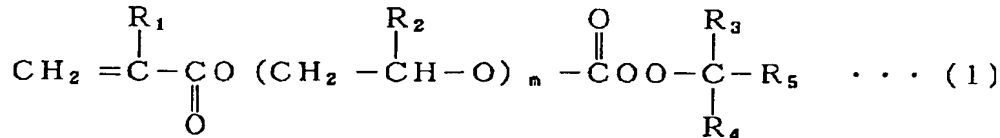
【0012】第5の発明の熱可塑性樹脂組成物は、第1又は第2の発明において、前記アクリル系ゴムが架橋のための官能基を有しているものである。第6の発明の熱可塑性樹脂組成物は、第1又は第2の発明において、さらに $\alpha$ -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体又は共重合体を含有するものである。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の熱可塑性樹脂組成物の実施形態について詳細に説明する。まず、第1の発明の熱可塑性樹脂組成物は、特定構造のグラフト化前駆体と、アクリル酸アルキルエステル又はアクリル酸アルコキシアルキルエステルを主成分とする単量体より形成される重合体又は共重合体からなるアクリル系ゴムと、前記グラフト化前駆体とアクリル系ゴムとを架橋するための架橋剤とを含有している。上記のグラフト化前駆体は、 $\alpha$ -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体又は共重合体〔以下、重合体又は共重合体を

(共)重合体とも称する〕中で、ラジカル重合性有機過酸化物とアクリル酸アルキルエステル単量体を主成分として含む単量体とを共重合して得られるものである。従って、グラフト化前駆体は、オレフィン系(共)重合体部分と、ラジカル重合性有機過酸化物とアクリル酸アルキルエステル単量体を主成分として含む単量体との共重合体部分(以下、ビニル系共重合体部分又はビニル系共重合体とも称する)とから構成される。

【0014】 $\alpha$ -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系(共)重合体とは、高圧ラジカル重合、中低圧イオン重合法等で得られる $\alpha$ -オレフィン単量体の単\*



(式中、 $\text{R}_1$ は水素原子又は炭素数1~2のアルキル基、 $\text{R}_2$ は水素原子又はメチル基、 $\text{R}_3$ 及び $\text{R}_4$ はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基、 $\text{R}_5$ は炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又

\*独重合体又は2種類以上の $\alpha$ -オレフィン単量体の共重合体である。ここで、 $\alpha$ -オレフィン単量体は非極性のものを意味している。なお、オレフィン系(共)重合体は、 $\alpha$ -オレフィン単量体以外の単量体が少量含まれた単量体混合物を重合して得られるものであってもよい。 $\alpha$ -オレフィン単量体としては、エチレン及びプロピレンが好ましい。

【0015】それら $\alpha$ -オレフィン単量体の具体例としては、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン等を挙げることができる。特に、ポリプロピレン及びエチレン-プロピレン共重合体が、熱可塑性樹脂組成物より得られる成形品の耐油性及び機械的物性の点で好ましい。これらのオレフィン系(共)重合体は、混合して使用することもできる。

【0016】次に、ラジカル重合性有機過酸化物は、例えば下記の化学式(1)及び(2)で表されるものである。

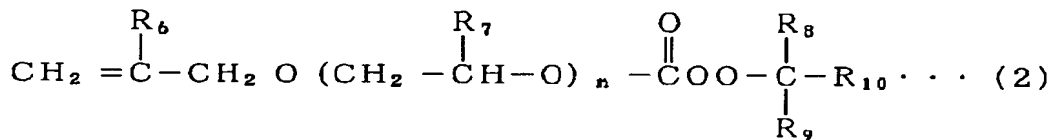
【0017】

【化5】

※は炭素数3~12のシクロアルキル基を示す。 $m$ は1又は2である。)

【0018】

【化6】



(式中、 $\text{R}_6$ は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基、 $\text{R}_7$ は水素原子又はメチル基、 $\text{R}_8$ 及び $\text{R}_9$ はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基、 $\text{R}_{10}$ は炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数3~12のシクロアルキル基を示す。 $n$ は0、1又は2である。)

上記の化学式(1)で表されるラジカル重合性有機過酸化物として具体的には、 $t$ -ブチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート； $t$ -アミルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート； $t$ -ヘキシルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート；1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート；クミルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート； $p$ -イソプロピルクミルペル

オキシアクリロイロキシエチルカーボネート； $t$ -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート； $t$ -アミルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート； $t$ -ヘキシルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート；1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート；クミルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート； $p$ -イソプロピルクミルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート； $t$ -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート； $t$ -アミルペルオキシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート； $t$ -ヘキシルペルオキシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート；1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシアクリロイロキシエトキシエチルカーボ

ネート；クミルペルオキシアクリロキシエチルカーボネート；p-イソプロピルクミルペルオキシアクリロキシエチルカーボネート；t-ブチルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート；t-アミルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート；t-ヘキシルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート；1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート；クミルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート；p-イソプロピルクミルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート；t-ブチルペルオキシアクリロキシイソプロピルカーボネート；t-アミルペルオキシアクリロキシイソプロピルカーボネート；t-ヘキシルペルオキシアクリロキシイソプロピルカーボネート；1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシアクリロキシイソプロピルカーボネート；クミルペルオキシアクリロキシイソプロピルカーボネート；p-イソプロピルクミルペルオキシアクリロキシイソプロピルカーボネート；t-ブチルペルオキシメタクリロキシイソプロピルカーボネート；t-アミルペルオキシメタクリロキシイソプロピルカーボネート；t-ヘキシルペルオキシメタクリロキシイソプロピルカーボネート；1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシメタクリロキシイソプロピルカーボネート；クミルペルオキシメタクリロキシイソプロピルカーボネート；p-イソプロピルクミルペルオキシメタクリロキシイソプロピルカーボネート等を例示することができる。

【0019】さらに、化学式(2)で表されるラジカル重合性有機過酸化物としては、t-ブチルペルオキシアリルカーボネート；t-アミルペルオキシアリルカーボネート；t-ヘキシルペルオキシアリルカーボネート；1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシアリルカーボネート；p-メンタンペルオキシアリルカーボネート；クミルペルオキシアリルカーボネート；t-ブチルペルオキシメタリルカーボネート；t-アミルペルオキシメタリルカーボネート；t-ヘキシルペルオキシメタリルカーボネート；1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシメタリルカーボネート；p-メンタンペルオキシメタリルカーボネート；クミルペルオキシメタリルカーボネート；t-ブチルペルオキシアリロキシエチルカーボネート；t-アミルペルオキシアリロキシエチルカーボネート；t-ヘキシルペルオキシアリロキシエチルカーボネート；t-ブチルペルオキシメタリロキシエチルカーボネート；t-アミルペルオキシメタリロキシエチルカーボネート；t-ヘキシルペルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネート；t-アミルペルオキシアリロキシイソプロピルカーボネート；t-ヘキシル

ペルオキシアリロキシイソプロピルカーボネート；t-ブチルペルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネート；t-アミルペルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネート；t-ヘキシルペルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネート等を例示することができる。

【0020】これらの中でも、t-ブチルペルオキシアクリロキシエチルカーボネート、t-ブチルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート、t-ブチルペルオキシアリルカーボネート及びt-ブチルペルオキシメタリルカーボネートが好ましい。その理由は、これらのラジカル重合性有機過酸化物は、重合反応中には不活性であり、熔融混練時にはラジカルが発生する分解温度を有しているからである。

【0021】次いで、ラジカル重合性有機過酸化物と共重合するアクリル酸アルキルエステル単量体を主成分（通常は50重量%以上）として含む単量体としては、アクリル系ゴムとの相溶性が良好なものが好ましい。具体的には、アクリル酸アルキルエステル又はアクリル酸アルコキシアルキルエステルを主成分とするものである。さらに具体的には、アクリル酸アルキルエステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレートが挙げられる。アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、エトキシエチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシプロピルアクリレート等が挙げられる。これらの単量体は、単独又は2種以上が用いられる。これらの単量体の中で特に好ましいのは、エチルアクリレート、ブチルアクリレート及びメトキシエチルアクリレートである。

【0022】また、必要に応じて、アクリロニトリル、スチレン、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、炭素数1～12のメタクリル酸アルキルエステル、二官能性（メタ）アクリレート類、三官能性（メタ）アクリレート類、ジビニルベンゼンなどを共重合しても良い。共重合割合は、単量体中に好ましくは40重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下である。これらの単量体の共重合割合が40重量%を越えると、各成分の相溶性や得られる成形品の機械的強度が低下し、硬度が上昇するため好ましくない。

【0023】さらに、架橋反応のための官能基を含有する単量体を共重合しても良い。例えば活性塩素含有単量体、エポキシ基含有単量体、カルボキシル基含有単量体、不飽和基含有単量体等である。それらの具体例として、活性塩素含有単量体としては、2-クロロエチルビニルエーテル、ビニルベンジルクロライド、ビニルクロル

アセテート、アリルクロロプロピオネート、アリルクロルアセテート、アリルクロロプロピオネート等が挙げられる。好ましくは、2-クロロエチルビニルエーテル、ビニルクロルアセテートである。

【0024】エポキシ基含有単量体としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸グリシジルエステル類、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、3,4-エポキシブテン、3,4-エポキシ-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチルペンテン、p-グリシジルスチレン等が挙げられる。好ましくは、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルである。

【0025】カルボキシル基含有単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸及び桂皮酸が挙げられ、それらのうちアクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。

【0026】不飽和基含有単量体としては、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等が挙げられ、それらのうちアリルメタクリレートが好ましい。

【0027】これら架橋反応のための官能基を含有する単量体を上記のビニル系共重合体中に好ましくは20重量%以下共重合しても良く、さらに好ましくは10重量%以下共重合しても良い。この共重合量が20重量%を越えると、成形加工性と機械的物性が著しく低下するため好ましくない。なお、これらの単量体は、後述する架橋剤に対応させて適宜使用される。

【0028】ビニル系共重合体の数平均重合度は好ましくは5~10000、さらに好ましくは10~5000、最も好ましくは100~2000である。この数平均重合度が5未満であると、熱可塑性樹脂組成物の成形性を向上させることは可能であるが、得られる成形品の耐熱性が低下し、また外観が悪化するため好ましくない。一方、数平均重合度が10000を越えると、熔融粘度が高く、成形性が低下したり、成形品の表面光沢が低下したりするために好ましくない。

【0029】次いで、グラフト化前駆体中に含まれるオレフィン系（共）重合体部分の割合は、通常5~95重量%、好ましくは20~90重量%、最も好ましくは40~80重量%である。従って、ビニル系共重合体部分の割合は95~5重量%、好ましくは80~10重量%、最も好ましくは60~20重量%である。オレフィン系（共）重合体の割合が5重量%未満であると、成形性改良効果が不十分であり好ましくない。また、オレフィン系（共）重合体の割合が95重量%を越えると、成形性改良効果は得られるが、アクリル系ゴムとの相溶性が悪化し、機械的物性が低下するため好ましくない。

【0030】次に、第2の発明のグラフト共重合体について説明する。このグラフト共重合体は、通常前述した

グラフト化前駆体を熔融混練することにより得られる。熔融混練することにより、ビニル系共重合体中のラジカル重合性有機過酸化物からラジカルが発生し、このラジカルがオレフィン系（共）重合体への水素引き抜き反応を行うことでグラフト共重合体を調製することができる。熔融混練する方法として具体的には、パンバリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロール等によって通常100~300℃、好ましくは120~280℃の範囲で行う。上記温度が100℃未満の場合、熔融が不完全であったり、また熔融粘度が高く、混合が不十分となり、成形物に相分離や層状剥離が現れるため好ましくない。また、300℃を越えると、混合される樹脂の分解もしくはゲル化が起こり好ましくない。

【0031】第2の発明の熱可塑性樹脂組成物は、特定構造のグラフト共重合体と、前述したアクリル系ゴムと、前記グラフト共重合体とアクリル系ゴムとを架橋するための架橋剤とを含有するものである。上記のグラフト共重合体は、 $\alpha$ -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系（共）重合体セグメントと、アクリル酸アルキルエステル単量体を主成分として含む単量体から形成されるビニル系共重合体セグメントとからなり、前記二つのセグメントのうち一方が他方に0.01~1 $\mu$ m、さらに好ましくは0.1~1 $\mu$ mの微細な粒子として分散相を形成しているものである。

【0032】分散粒子の粒子径が0.01 $\mu$ m未満の場合又は1 $\mu$ mを越える場合、グラフト共重合体をアクリル系ゴムに混合したときの相溶性が不十分となり、得られる成形品の外観の悪化又は機械的物性が低下するため好ましくない。

【0033】ここで、第1の発明のグラフト化前駆体ないし第2の発明のグラフト共重合体の製造方法について具体的に説明する。すなわち、オレフィン系重合体100重量部を水に懸濁させ、別に少なくとも1種のビニル単量体5~1900重量部に、前記化学式(1)又は(2)で表されるラジカル重合性有機過酸化物の1種又は2種以上の混合物を該ビニル単量体100重量部に対して0.1~10重量部と、10時間の半減期を得るための分解温度が40~90℃であるラジカル重合開始剤をビニル単量体とラジカル重合性有機過酸化物との合計100重量部に対して0.01~5重量部とを溶解せしめた溶液を加える。

【0034】次に、ラジカル重合開始剤の分解が実質的に起こらない条件で加熱し、ビニル単量体、ラジカル重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤をオレフィン系重合体に含浸せしめ、この水性懸濁液の温度を上昇させ、ビニル単量体とラジカル重合性有機過酸化物とをオレフィン系共重合体中で共重合させることにより、グラフト化前駆体を得ることができる。

【0035】グラフト化前駆体は、その中に含有されているビニル系共重合体が活性酸素として0.003~



0.73重量%を含有していることが好ましい。この活性酸素量が0.003重量%未満であると、グラフト化前駆体のグラフト化能が極度に低下し好ましくない。また、0.73重量%を越えた場合、グラフト化の際ゲルの生成が多く、好ましくない。なお、この場合の活性酸素量は、グラフト化前駆体から溶剤抽出によりビニル系共重合体を抽出し、このビニル系重合体の活性酸素量をヨードメトリー法により求めることによって算出することができる。

【0036】次いで、このグラフト化前駆体を100～300℃の加熱溶融下、混練することにより、グラフト共重合体を得ることができる。溶融混練する方法としては、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロール等の通常用いられる混練機により行うことができる。

【0037】次に、第1又は第2の発明のアクリル系ゴムとは、アクリル酸アルキルエステル又はアクリル酸アルコキシアルキルエステルを主成分とする単量体を共重合することにより得られるゴムである。具体的にはアクリル酸アルキルエステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート等が挙げられる。アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、エトキシエチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシプロピルアクリレート等が挙げられる。これらの単量体は1種又は2種以上が適宜使用される。これらの中で特に好ましいのは、エチルアクリレート、ブチルアクリレート及びメトキシエチルアクリレートである。

【0038】また、耐油性、成形性（成形加工性）、ゴム弾性等の物性を向上させる目的で、アクリロニトリル、スチレン、ジビニルベンゼン、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、炭素数1～12のメタクリル酸アルキルエステル、二官能性アクリレート類、二官能メタクリレート類、三官能性アクリレート類、三官能メタクリレート類、エチレン、プロピレン又はイソブテン等の $\alpha$ -オレフィン類、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の共役ジエン類などを共重合しても良い。これらの共重合量としては、アクリル系ゴムを形成する単量体中に40重量%以下が好ましく、30重量%以下がさらに好ましい。共重合量が40重量%を越えると、アクリル系ゴムの物性のバランスを損なう傾向にある。

【0039】ここで、第1の発明のビニル系共重合体と同様に、架橋反応のための官能基を含有する単量体を共重合しても良い。そのような単量体として具体的には、活性塩素含有単量体、エポキシ基含有単量体、カルボキ

シル基含有単量体及び不飽和基含有単量体が使用される。

【0040】これらの単量体は、ビニル系共重合体を形成する単量体中20重量%以下共重合しても良く、さらに好ましくは10重量部以下共重合しても良い。この共重合量が20重量%を越えると成形加工性が著しく低下するため好ましくない。なお、これらの単量体は後述する架橋剤に対応して使い分けられる。

【0041】第1の発明において、グラフト化前駆体とアクリル系ゴム、又は第2の発明のグラフト共重合体とアクリル系ゴムとの混合比は、重量基準で好ましくは95/5～5/95、さらに好ましくは90/10～10/90、特に好ましくは80/20～20/80である。アクリル系ゴムが95/5を越えると成形加工性が低下したり、得られる成形品の機械的強度が低下し、また5/95未満では成形品のゴム弾性が低く、硬度が高くなる。

【0042】次に、第1の発明ないし第2の発明の架橋剤は、主として第1の発明のグラフト化前駆体及びアクリル系ゴムに含有される架橋用官能基、又は第2の発明のグラフト共重合体及びアクリル系ゴムに含有される架橋用官能基と反応しうるものであり、導入されている官能基によって使い分けられる。

【0043】従って、架橋部位が活性塩素、エポキシ基、カルボキシル基又は不飽和基である場合の架橋剤の具体例として、これらの官能基と反応しうる官能基、例えば硫黄、含硫黄有機化合物、アミノ基含有化合物、酸無水物基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、イソシアネート基含有化合物、エポキシ基含有化合物、有機過酸化物等が挙げられる。これら架橋剤には公知の架橋促進剤を併用することが好ましい。

【0044】上記の含硫黄有機化合物としては、テトラメチルチウラムジサルファイド、テトラエチルチウラムジサルファイド、テトラブチルチウラムジサルファイド、ジペンタメチレンチウラムテトラサルファイド等のチウラム類、Se-ジエチルジチオカーバメート、Te-ジエチルジチオカーバメート、Se-ジメチルジチオカーバメート等のジチオ酸塩類、モルホリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイド等が挙げられる。

【0045】アミノ基を含有する化合物としては、トリメチルヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、1,4-ジアミノブタン等の脂肪族ジアミン類、トリエチレンテトラミン、ペンタエチレンヘキサミン、アミノエチルエタノールアミン等の脂肪族ポリアミン類、フェニレンジアミン、4,4'-メチレンジアニリン、トルエンジアミン、ジアミノジトリルスルホン等の芳香族アミン類等が挙げられる。

【0046】酸無水物基又はカルボキシル基含有化合物としては、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバチン

酸、シアヌル酸等が挙げられる。

【0047】イソシアネート含有化合物としては、トルエンジイソシアネート、イソシアナート基を末端基とするプレポリマーのイソシアナート類等が挙げられる。エポキシ基含有化合物としては、ビスフェノールA、レゾルシノール、ハイドロキノン等のジグリシジルエーテルのようなエポキシド類が挙げられる。

【0048】有機過酸化物としては、ケトンパーオキシド類、パーオキシケタール類、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、ジアシルパーオキシジカーボネイト類、パーオキシエステル類が挙げられる。これらの中で、パーオキシケタール類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類が好ましい。

【0049】架橋部位が活性塩素であるときの好ましい架橋系の具体例は、架橋剤として硫黄、2,4,6-トリメルカプト-s-トリアジン、ジペンタメチレンチウラムテトラサルファイド、促進剤として、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルチオ尿素等がある。特に、硫黄とステアリン酸ナトリウムとステアリン酸カリウム、2,4,6-トリメルカプト-s-トリアジンとジブチルジチオカルバミン酸亜鉛とジエチルチオ尿素、ジペンタメチレンチウラムテトラサルファイドとステアリン酸カリウムの組み合わせが好ましい。

【0050】架橋部位がエポキシ基であるときの好ましい架橋系の具体例は、架橋剤として安息香酸アンモニウム、イソシアヌル酸、4,4'-メチレンジアニリン、4,4'-( $\alpha, \alpha'$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、カルバミン酸類、ジアミンカルバメート系化合物、促進剤として、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸第二鉄、ステアリルトリメチルアンモニウムブロマイド等がある。特に安息香酸アンモニウム単体、安息香酸アンモニウムとジメチルジチオカルバミン酸亜鉛とジメチルジチオカルバミン酸第二鉄、イソシアヌル酸とステアリルトリメチルアンモニウムブロマイド、4,4'-( $\alpha, \alpha'$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミンとジメチルジチオカルバミン酸第二鉄の組み合わせが好ましい。

【0051】架橋部位がカルボキシル基であるときの好ましい架橋系の具体例は、架橋剤としてヘキサメチレンジアミンカルバメート、4,4'-メチレンジアニリン、促進剤として1,3-ジフェニルグアニジンである。特に、4,4'-メチレンジアニリンと1,3-ジフェニルグアニジンの組み合わせが好ましい。

【0052】架橋部位が非共役ジェン等の不飽和基である場合や官能基を含まない場合、有機過酸化物架橋が行われる。架橋反応に用いられる有機過酸化物としては特に限定されない。具体的には、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオ

キシド、 $\alpha, \alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、2,4-ジクロルベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ジ(t-ブチルパーオキシ)バレレート、t-ブチルパーオキシクメン等が挙げられる。これらの中で、好ましくはジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 $\alpha, \alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3である。

【0053】さらに、共架橋剤を使用すると架橋効果が向上する。このような共架橋剤としては、p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、ラウリルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジアリールフマレート、ジアリールフタレート、テトラアリールオキシエタン、トリアリールシアヌレート、マレイミド、フェニールマレイミドN,N'-m-フェニレンビスマレイミド、無水マレイン酸、イタコン酸、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、1,2-ポリブタジエン等が挙げられる。これら共架橋剤の使用量は、アクリル系ゴム100重量部当たり好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。この量が10重量部を越えると、得られる樹脂組成物の成形加工性が著しく低下するおそれがある。また、架橋速度を調節する目的で架橋促進剤又は架橋遅延剤も併用することができる。

【0054】架橋剤の添加量は、グラフト化前駆体とアクリル系ゴム、又はグラフト共重合体とアクリル系ゴムの合計100重量部に対し、好ましくは0.01~10重量部、さらに好ましくは0.01~5重量部であるが、添加量は架橋点の濃度及び有機過酸化物の種類に依存する。架橋剤の添加量が10重量部を越えると成形加工性が低下し、0.01重量部未満では成形品のゴム弾性が低下する。

【0055】本発明の熱可塑性樹脂組成物の各成分に、さらに $\alpha$ -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系(共)重合体を追加して熔融混練しても良い。この場合、追加されるオレフィン系(共)重合体は、熱可塑性樹脂組成物中のオレフィン系(共)重合体とアクリル系

ゴムとの相溶化剤としても機能するため、容易に混合することができる。そして、オレフィン系（共）重合体を追加して溶融混練された組成物は成形性に優れるとともに、得られる成形品は機械的物性が良好であるうえに、製造コストの低減を図ることができる。

【0056】追加されるオレフィン系（共）重合体の具体例としては、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超超低密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン等を挙げることができ、特にポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体が耐油性及び機械的物性の点で好ましい。また、オレフィン系（共）重合体の添加量としては、第1又は第2の発明で規定されている成分100重量部に対して、好ましくは0～900重量部、さらに好ましくは0～400重量部、特に好ましくは0～100重量部である。900重量部を越えると、得られる成形品はゴム弾性に劣るため好ましくない。また、これらのオレフィン系（共）重合体は混合して使用することもできる。

【0057】非相溶系であるオレフィン系（共）重合体とアクリル系ゴムを相溶化させる方法として、相溶化剤を混合する方法と、架橋剤の添加による方法があるが、第1の発明のグラフト化前駆体又は第2の発明のグラフト共重合体がアクリル系ゴム成分と相溶性を有しているため、良好な相溶性が得られる。そして、その成形品は優れた外観を発現することができる。

【0058】しかも、第1の発明の場合には、グラフト化前駆体とアクリル系ゴムを溶融混練することで、グラフト化前駆体のラジカル重合性有機過酸化化物からラジカルが発生し、このラジカルがオレフィン系（共）重合体への水素引き抜き反応によるグラフト化と、アクリル系ゴムへの水素引き抜き反応によるグラフト化反応を同時に引き起こす。従って、これまでにないほどの微細な分散状態を示すとともに、オレフィン系（共）重合体とアクリル系ゴムの界面接着力が向上し、優れた外観と物性を発現するものと考えられる。

【0059】さらに、これに架橋剤を添加することで、成形性、機械的強度及び耐油性において優れたバランスを有する熱可塑性樹脂組成物が得られる。一方、第2の発明の場合には、グラフト共重合体とアクリル系ゴムを溶融混練することにより、相溶性の優れた樹脂組成物が得られる。さらに、架橋剤を用いて架橋することで、成形性、機械的強度及び耐油性において優れたバランスを有する熱可塑性樹脂組成物が得られる。

【0060】本発明の熱可塑性樹脂組成物にも通常のアクリルゴムと同様に、可塑剤、充填材、難燃剤、酸化防止剤等の安定剤、着色剤、スコーチ防止剤、滑剤、カップリング剤、発泡剤等を添加しても良い。具体的には、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート等のフタル酸エステル類、トリブチルホスフェート、トリフェニル

ホスフェート等のリン酸エステル類、トリメリット酸エステル類、アジピン酸エステル類、アゼライン酸エステル類、スルホンアミド等に代表される可塑剤、カーボンブラック、ホワイトカーボン、クレー、マイカ、炭酸カルシウム、タルク等に代表される充填材、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等に代表される無機難燃剤、ハロゲン系、リン系等に代表される有機難燃剤、置換ジフェニルアミン等に代表される老化防止剤、スルホンアミド誘導体、ジフェニルウレア、N-(シクロヘキシルチオ)フタルイミド等に代表されるスコーチ防止剤、エステル系ワックス等に代表される滑剤等が例示される。

【0061】これらの添加剤は、熱可塑性樹脂組成物の前記各成分の合計量に対して、好ましくは0～200重量%、さらに好ましくは0～150重量%を配合することができる。その配合量が200重量%を越えると成形品の耐油性が低下するので好ましくない。

【0062】また、充填剤の表面は、ステアリン酸、オレイン酸、パルチミン酸又はそれらの金属塩、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス又はそれらの変性物、有機シラン、有機ボラン、有機チタネート等を使用して表面処理を行うことが好ましい。

【0063】さらに、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、他の熱可塑性樹脂などを添加しても差し支えない。そのような添加剤としては、具体的にはポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセアール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアリレート系樹脂などのエンジニアリングプラスチック、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体等のオレフィン系樹脂、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、ABS樹脂などのスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂などの汎用プラスチック、スチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー等の熱可塑性エラストマー、ブタジエンゴム、ブタジエン-スチレンゴム、ブタジエン-アクリロニトリルゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレン系ゴム、ウレタンゴム、ケイ素ゴム、フッ素ゴム、アクリルゴム等の合成ゴム、天然ゴムなどを挙げることができる。

【0064】特に、スチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、エチレン-プロピレン系ゴム等の耐油性に劣る樹脂に添加することで、機械的物性を低下させずに耐油性を向上させることができる。

【0065】熱可塑性樹脂組成物を溶融、混合する方法としては、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロール等の通常用いられる混練機に

より行うことができる。熔融、混合する温度としては通常100～300℃、好ましくは120～280℃の範囲である。上記温度が100℃未満の場合、熔融が不完全であったり、また熔融粘度が高く、混合が不十分となり、成形物に相分離や層状剥離が現れるため好ましくない。また300℃を越えると、混合される樹脂の分解又はゲル化が起こり好ましくない。

【0066】また、熱可塑性樹脂組成物は、射出成形法、押出成形法、真空成形法及びブロー成形法の何れの成形方法でも成形することができる。なかでも、射出成形法は流動性、成形品外観の観点から、押出成形法は成形シートの成形性、シート外観の観点から、また真空成形法は深絞り成形性の観点からより好ましい。

【0067】以上の実施形態により発揮される効果を以下にまとめて記載する。

・ 実施形態で説明した熱可塑性樹脂組成物によれば、グラフト化前駆体又はグラフト共重合体がアクリル系ゴムと優れた相溶性を有するとともに、グラフト化前駆体は熔融混練によりオレフィン系（共）重合体とグラフト化反応すると同時にアクリル系ゴムともグラフト化反応する。しかも、架橋剤によりグラフト化前駆体又はグラフト共重合体とアクリル系ゴムとの間で架橋構造が形成される。

【0068】このため、熱可塑性樹脂組成物の成形時に良好な流動性が得られて成形性を維持できるとともに、得られる成形品の引張強度、伸び、硬度等の機械的物性に優れ、かつ耐油性が良好となる。従って、この熱可塑性樹脂組成物は自動車部品、電気及び電子部品、その他の工業部品などの広い分野で有用である。

【0069】・ また、特定のラジカル重合性有機過酸化化物を用いることにより、そのラジカル重合性有機過酸化化物の特性に基づき、加熱熔融してグラフト共重合体を得る場合のグラフト効率を高めることができるとともに、各成分の相溶性を向上させることができる。

【0070】・ グラフト化前駆体若しくはグラフト共重合体又はアクリル系ゴムに架橋のための官能基を含有することによって架橋構造を容易に、しかも高度に形成することができ、熱可塑性樹脂組成物から得られる成形品の機械的物性を高めることができるとともに、耐油性を向上させることができる。

【0071】・ 上記の熱可塑性樹脂組成物にさらにオレフィン系（共）重合体を配合することにより、各成分の相溶性を良好にできて成形性を高めることができるとともに、得られる成形品の機械的物性をより向上させることができ、製造コストの低減を図ることもできる。

【0072】

【実施例】以下、参考例、実施例及び比較例により実施形態をさらに具体的に説明する。

（参考例1、グラフト化前駆体（a）の製造）容積5 L（リットル）のステンレス製オートクレーブに、純水20

00 gを入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール2.5 gを溶解させた。この中にオレフィン系重合体としてポリプロピレン「住友S131」〔商品名、住友化学（株）製〕700 gを入れ、攪拌、分散した。それとは別にラジカル重合開始剤としてベンゾイルペルオキシド「ナイパー-B」（商品名、日本油脂（株）製）1.2 g、ラジカル重合性有機過酸化化物としてt-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート6 g、ビニル単量体としてブチルアクリレート262.5 g、アクリロニトリル37.5 gを前記オートクレーブ中に投入して攪拌した。

【0073】次いで、オートクレーブを60～65℃に昇温し、2時間攪拌することにより、ラジカル重合開始剤及びラジカル重合性有機過酸化化物をポリプロピレン中に含浸させた。続いて、温度を80～85℃に上げ、その温度で6時間維持して重合を完結させ、水洗及び乾燥してグラフト化前駆体（a）を得た。このグラフト化前駆体（a）中のビニル共重合体をトルエンで抽出し、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）により数平均重合度を測定したところ、850であった。

【0074】このグラフト化前駆体（a）を走査型電子顕微鏡「JEOLE-JSM-T300」（日本電子（株）製）により観察したところ、粒子径0.3～0.5 μmの真球状樹脂が均一に分散した多相構造体であった。

（参考例2、グラフト化前駆体（b）の製造）参考例1において、ビニル単量体をエチルアクリレート135 g、ブチルアクリレート72 g、メトキシエチルアクリレート84 g、ビニルクロルアセテート9 gに、またベンゾイルペルオキシド1.2 gをジ-3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド「パーロイル355」（商品名、日本油脂（株）製）2 gに変更し、分子量調整剤としてα-メチルスチレンダイマー「ノフマ-MSD」（商品名、日本油脂（株）製）0.12 gを使用した以外は、参考例1を繰り返してグラフト化前駆体（b）を得た。このときグラフト化前駆体（b）中のビニル共重合体の数平均重合度は1100であった。また、このグラフト化前駆体（b）中に分散している樹脂の平均粒子径は0.3～0.5 μmであった。

（参考例3、グラフト化前駆体（c）の製造）参考例2において、「S131」を「日石ポリプロJ150G」（商品名、日本ポレオレフィン（株）製）に、ビニルクロルアセテートをグリシジルメタクリレートにする以外は参考例2を繰り返してグラフト化前駆体（c）を得た。このとき、グラフト化前駆体（c）中のビニル共重合体の数平均重合度は1200であった。また、このグラフト化前駆体（c）中に分散している樹脂の平均粒子径は0.3～0.5 μmであった。

（参考例4、グラフト化前駆体（d）の製造）参考例3において、グリシジルメタクリレートをメタクリル酸に

変更した以外は参考例3を繰り返してグラフト化前駆体 (d) を得た。

【0075】このとき、グラフト化前駆体 (d) 中のビニル共重合体の数平均重合度は1250であった。また、グラフト化前駆体 (d) 中に分散している樹脂の平均粒子径は0.3~0.5  $\mu\text{m}$ であった。

(参考例5、グラフト化前駆体 (e) の製造) 参考例3において、ビニル単量体を本発明のアクリル酸アルキルエステルではなくスチレン300gに変更した以外は、\*

\*参考例3を繰り返してグラフト化前駆体 (e) を得た。

【0076】このとき、グラフト化前駆体 (e) 中のスチレン重合体の数平均重合度は950であった。また、グラフト化前駆体 (e) 中に分散している樹脂の平均粒子径は0.3~0.4  $\mu\text{m}$ であった。

【0077】以上の参考例1~5の組成を表1にまとめて示す。

【0078】

【表1】

	参考例 1	参 考 例 2	参 考 例 3	参 考 例 4	参 考 例 5
住友S131	700	700	—	—	—
日石ポリプロ J150G	—	—	700	700	700
EA	—	135	135	135	—
BA	262.5	72	72	72	—
MEA	—	84	84	84	—
AN	37.5	—	—	—	—
St	—	—	—	—	300
ビニルクロル アセテート	—	9	—	—	—
GMA	—	—	9	—	—
メタクリル酸	—	—	—	9	—
ナイパーBW	1.2	—	—	—	2
パーロイル 355	—	2	2	2	—
t-ブチルペルオ キシメタクリロ イロキシエチル カーボネート	6	6	6	6	6
ノフマーMSD	—	0.12	0.12	0.12	—

(実施例1) 参考例1で得たグラフト前駆体 (a) 100gと、アクリル酸アルキルエステルアクリル系ゴムとしてSUNIGUM〔商品名、グッドイヤーケミカル(株)製〕300g、架橋剤としてパーヘキサ25B〔商品名、日本油脂(株)製〕6gをドライブレンドした後、シリンダー温度180℃に設定されたスクリュ-径3.0mmの同軸方向二軸押出機に供給し、押出後造粒した。造粒した樹脂を用い、射出成形法によって試験片を作成し、以下の試験法により物性を測定した。その結果を表2に示した。

(1) 引張試験

小型射出成型機で試験片 (2号ダンベル) を成形し、JIS K-6301に準じ、引張強さと伸びを測定した。

(2) 硬度

JIS K-6301に準じ、A型で測定した。

(3) 流動性 (メルトフローレート)

JIS K-7210に準じ、190℃、10kg荷重で測定した。

(単位 g/10分)

(4) 射出成形品の外観

成形品の表面のフローマーク、肌荒れ、シルバーストリーク、ブルーミングなどを目視で判定した。

【0079】

判定基準 ◎: 優、○: 良、×: 不可

(5) 耐油性試験

試験片 (2号ダンベル) をASTM No. 3油に100℃、72時間浸漬した後、下記式により膨潤度を測定した。

【0080】膨潤度 = [(浸漬後の重量 - 浸漬前の重量) / 浸漬前の重量] × 100

(実施例2) 参考例2で得たグラフト化前駆体 (b) 100gと、アクリル酸アルキルエステルアクリル系ゴムとしてNipol AR72LF〔商品名、日本ゼオン(株)製、活性塩素含有アクリルゴム〕200g、架橋剤としてサルファックスPMC〔商品名、鶴見化学工業(株)製、表面処理硫黄〕0.6g、加硫促進剤としてNSソーブ〔商品名、花王(株)製、ステアリン酸ナトリウム〕6g、ノンサールSK-1〔商品名、日本油脂(株)製、ステアリン酸カリウム〕1g、ステアリン酸2g、滑剤としてグレックG-8205

〔商品名、大日本インキ化学工業(株)製、エステル系ワックス〕2g、老化防止剤としてナウガード445〔商品名、白石カルシウム(株)製、置換ジフェニルアミン〕4gを、バンバリーミキサーに供給し、180℃で10分間混練した。

【0081】この混練した樹脂をプレス成形し〔180℃、0.343Pa(350kgf/cm<sup>2</sup>)〕、シートから打ち抜きにより試験片(2号ダンベル)を切削した。この試験片について、実施例1と同様に試験を行った。その結果を表2に示した。

(実施例3) 参考例3で得たグラフト化前駆体(c)100gと、アクリル酸アルキルエステルアクリル系ゴムとしてNipol AR72LF〔商品名、日本ゼオン(株)製、エポキシ基含有アクリルゴム〕300g、架橋剤としてバルノックAB〔商品名、大内新興化学工業(株)製、安息香酸アンモニウム〕4.5g、加硫促進剤としてノクセラーPZ〔商品名、大内新興化学工業(株)製、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛〕7.5g、ノクセラーTTFE〔商品名、大内新興化学工業(株)製〕、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛〕1.5g、ステアリン酸3g、滑剤としてグ

レックG-8205〔商品名、大日本インキ化学工業(株)製、エステル系ワックス〕3g、老化防止剤としてナウガード445〔商品名、白石カルシウム(株)製、置換ジフェニルアミン〕6gにした以外は実施例2と同様に試験を行った。その結果を表2に示した。

(実施例4) 参考例4で得たグラフト化前駆体(d)100gと、バイマックG〔商品名、昭和電工-デュボン(株)製、カルボキシル基含有エチレン-アクリル酸メチルアクリル系ゴム〕300g、架橋剤として1,3-ジフェニルグアニジン6g、4,4'-メチレンジアニリン1.8g、老化防止剤としてナウガード445〔商品名、白石カル\*

\*シウム(株)製、置換ジフェニルアミン〕6gにした以外は実施例2と同様に試験を行った。その結果を表2に示した。

(比較例1) 実施例2において、グラフト化前駆体(b)の代わりに、S131を使用した以外はすべて実施例2と同様に試験を行った。その結果を表2に示した。

(比較例2) 実施例2において、グラフト化前駆体(b)の代わりにグラフト化前駆体(e)を使用した以外はすべて実施例2と同様に試験を行った。その結果を表2に示した。

(比較例3) 実施例3において、架橋剤と加硫促進剤を使用しない以外はすべて実施例3と同様に試験を行った。その結果を表2に示した。

(比較例4) グラフト化前駆体(a)をラボプラストミル-軸押出機〔(株)東洋精機製作所製〕で180℃にて押し出し、グラフト化反応させることによりグラフト共重合体(A)を得た。このグラフト共重合体(A)について実施例1と同様に試験を行った。その結果を表2に示した。

(比較例5) 実施例3でグラフト化前駆体(c)を使用しない以外は、実施例3と同様に試験を行った。その結果を表2に示した。

(実施例5) 参考例1で得たグラフト化前駆体(a)を比較例4と同じラボプラストミル-軸押出機で180℃にて押し出し、グラフト化反応させることによりグラフト共重合体(A)を得た。このグラフト共重合体(A)を実施例1のグラフト化前駆体(a)の代わりに使用する以外は実施例1と同様に試験を行った。その結果を表2に示した。

【0082】

【表2】

	引張強さ (Pa)	伸び (%)	硬度 (JIS A)	MFR (g/min)	外観	膨潤度 (%)
実施例1	0.0941	290	85	24	◎	20
実施例2	0.1078	360	82	4	◎	14
実施例3	0.1019	420	80	5	◎	13
実施例4	0.0872	490	78	10	◎	18
実施例5	0.0902	310	84	28	◎	19
実施例6	0.0833	290	90	37	◎	22
比較例1	0.0412	80	90	5	×	35
比較例2	0.1764	130	92	4	○	51
比較例3	0.0706	280	77	18	○	32
比較例4	0.2450	450	測定不能	15	◎	10
比較例5	0.0490	290	65	測定不能	◎	15

表2に示したように、実施例1～6においては、引張強さ、伸び及び硬度とも良好で、機械的物性に優れていることがわかる。また、樹脂の流動性も良好で成形性が良く、外観に優れている。さらに、膨潤度が全般に低く、

耐油性にも優れている。

【0083】これに対して、比較例 1～5 においては、機械的物性、流動性（成形性）及び耐油性のいずれかの物性が不良であることがわかる。なお、前記実施形態より把握される技術的思想について以下に記載する。

【0084】・ 前記グラフト化前駆体を形成するオレフィン系重合体又は共重合体は、エチレン又はプロピレンの単独重合体又はエチレンとプロピレンの共重合体である請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。このように構成した場合、熱可塑性樹脂組成物より得られる成形品の機械的物性及び耐油性を向上させることができる。

【0085】・ 前記グラフト共重合体は、 $\alpha$ -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体又は共重合体中で、ラジカル重合性有機過酸化物とアクリル酸アルキルエステル単量体を含む単量体とを共重合してなるグラフト化前駆体を 100～300℃に加熱することにより得ることができるものである請求項 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。このように構成した場合、グラフト化率の高いグラフト共重合体を容易かつ確実に得ることができる。

【0086】・ 前記グラフト化前駆体中のラジカル重合性有機過酸化物とアクリル酸アルキルエステル単量体を含む単量体との共重合体部分の活性酸素量は 0.003～0.73%である請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組\*

\*成物。このように構成した場合、グラフト化前駆体を加熱してグラフト共重合体を得る場合にゲルの生成を防止し、グラフト化率を向上させることができる。

【0087】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば次のような効果を奏する。第 1 及び第 2 の発明の熱可塑性樹脂組成物によれば、成形性を維持しつつ、得られる成形品の引張強度、伸び、硬度等の機械的物性に優れるとともに、耐油性が良好である。従って、この熱可塑性樹脂組成物を自動車部品、電気及び電子部品、その他の工業部品などの広い分野で有用である。

【0088】第 3 の発明の熱可塑性樹脂組成物によれば、第 1 の発明の効果に加え、加熱溶融してグラフト共重合体を得る場合のグラフト効率を高めることができるとともに、各成分の相溶性を向上させることができる。

【0089】第 4 及び第 5 の発明の熱可塑性樹脂組成物によれば、第 1 又は第 2 の発明の効果に加え、得られる成形品の機械的物性を高めることができるとともに、耐油性を向上させることができる。

【0090】第 6 の発明の熱可塑性樹脂組成物によれば、第 1 又は第 2 の発明の効果に加え、各成分の相溶性を良好にして成形性を高めることができるとともに、得られる成形品の機械的物性をより向上させることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BG04X BN05W BN06W CD05Y  
EF066 EK016 EK046 EK066  
EK086 EL136 EN036 EN076  
EN106 ER006 EV026 EV046  
EV156 EV166 EV226 EV346  
FD14Y FD146  
4J026 AA12 AA13 AC01 BA05 BA07  
BA18 BA23 BA27 BA30 BA31  
BA50 BB10 DB03 DB08 DB15  
GA09

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**